

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/DE 99/03384

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D	10 JAN 2000
WIPO	PCT



DE99/3384 #3

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

EDU

Das Forschungszentrum Jülich GmbH in Jülich/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

09/83089

"Verfahren zur Regelung der Brennstoffkonzentration in einem
Alkohol oder Ether als Brennstoff und Wasser enthaltenden
Brennstoffgemisch einer Brennstoffzelle und Brennstoffzellen-
system"

am 3. November 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
H 01 M 8/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 26. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag



Dzierzon

Aktenzeichen: 198 50 720.8



Patentanwälte König & Kollegen,
Habsburgerallee 23-25, D-52064 Aachen

Zusatzzblatt zur Patentanmeldung vom 03.11.1998

Anmelder: Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Unser Zeichen: P 98 1621 DE 843

Titel:

**Verfahren zur Regelung der Brennstoffkonzentration in einem Alkohol oder Ether als
Brennstoff und Wasser enthaltenden Brennstoffgemisch einer Brennstoffzelle
und Brennstoffzellensystem**

P981621z

03.11.98

Zusammenfassung

1. Verfahren zur Regelung der Brennstoffkonzentration im Brennstoffgemisch einer Alkohol oder Ether als Brennstoff verwendenden sowie hierfür geeignetes Brennstoffzellensystem.

5

2.1. Brennstoffzellen in denen ein Alkohol oder Ether als Brennstoff direkt umgesetzt wird, arbeiten mit einem Brennstoffgemisch aus Brennstoff und Wasser, in dem der Brennstoff in der Regel eine Konzentration zwischen 1 Vol% und 5 Vol% aufweist. Es ist angestrebt, eine möglichst konstante Brennstoffkonzentration gewährleisten zu können. In dem vorgenannten Konzentrationssbereich ist jedoch eine hinreichend genaue und/oder schnelle Methode zur direkten Konzentrationsmessung nicht bekannt.

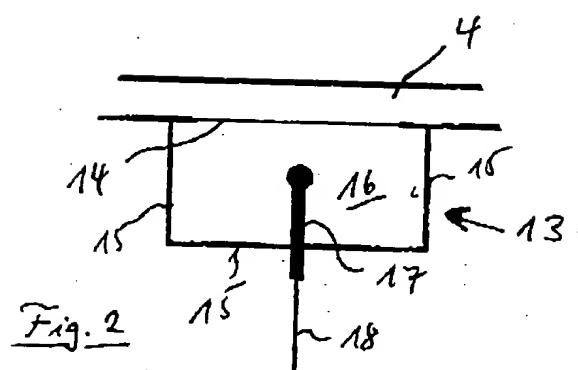
10

15 2.2. Die Brennstoffkonzentration wird mit einer speziellen Sonde (13) auf einen konstanten Wert geregelt, wobei die Sonde (13) eine Meßkammer (16) und eine die Meßkammer (16) verschließende Membran (14) aufweist. Durch die Membran (14) permettieren der Brennstoff und das Wasser, wobei die Membran (14) derart selektiv permeabel ist, daß in der Meßkammer (16) ein Meßgemisch entsteht, in dem die Alkoholkonzentration weniger als 1 Vol% oder mehr als 5 Vol% beträgt. Für diese Konzentrationssbereiche können geeignete Brennstoffsensoren (17) eingesetzt werden.

20

2.3. Betrieb von Alkohol oder Ether als Brennstoff sowie Wasser verwendende Brennstoffzellen

3. Fig. 2



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung der Brennstoffkonzentration in einer Alkohol oder Ether als Brennstoff verwendenden Brennstoffzelle sowie ein Brennstoffzellensystem, welches umfaßt

- 5 - mindestens eine mit einem Alkohol oder Ether als Brennstoff und Wasser enthaltenden Brennstoffgemisch zu betreibende Brennstoffzelle,
- mindestens einen mit jeweils einem steuerbaren Brennstoffeinlaß verbundenen Mischraum und
- 10 - mindestens eine, den mindestens einen Mischraum jeweils mit der mindestens einen Brennstoffzelle verbindenden Brennstoffgemischzuleitung.

Brennstoffzellensysteme der eingangs genannten Art sind zum Zeitpunkt dieser Anmeldung bereits mehr als 30 Jahre bekannt (s. z.B. *W. Vielstich: „Brennstoffelemente“ Verlag Chemie, Weinheim 1965, Seiten 73-93* und *L. Oniciu: „Fuel Cells“, Abacus-Press, Kent, 1976, Seiten 93-98*). Einer Brennstoffzelle wird der Alkohol, z.B. Methanol, als Brennstoff mit Wasser zu einem Brennstoffgemisch vermengt zugeführt und dort unmittelbar in elektrische Energie umgesetzt. Alkoholgehalte zwischen 1 Vol% und 5 Vol% im Brennstoffgemisch haben sich für den Betrieb einer solchen Brennstoffzelle als besonders günstig erwiesen. Ein Problem beim Betrieb derartiger Brennstoffzellen ist es, die Alkoholkonzentration des Brennstoffgemisches möglichst konstant zu halten. Ein Verfahren zur Regelung der Alkoholkonzentration des Brennstoffgemisches einer solchen Brennstoffzelle ist nach Kenntnis der Anmelderin im Stand der Technik nicht realisiert, da keine hinreichend schnellen und/oder genauen Konzentrationsmeßverfahren für den vorgenannten Bereich bekannt sind. Die vorgenannte Problematik gilt in gleicher Weise für Alkohol wie für Ether als Brennstoff verwendende Brennstoffzellen.

25 Es ist nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, erstmals ein praktikables Verfahren der eingangs genannten Art sowie ein zur Durchführung dieses Verfahrens geeignetes Brennstoffzellensystem bereitzustellen.

30 Hinsichtlich eines Verfahrens zur Regelung der Brennstoffkonzentration in einem einen Alkohol oder Ether und Wasser enthaltenden Brennstoffgemisch einer Brennstoffzelle wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß

- der Brennstoff über einen steuerbaren Brennstoffeinlaß (11) einem Mischraum (12) zugeführt wird, von wo aus das Brennstoffgemisch über eine Brennstoffgemischzuleitung (4) zur Brennstoffzelle (1) fließt,
- das Brennstoffgemisch in Flußrichtung hinter dem Brennstoffeinlaß (11) einer eine Meßkammer (16) begrenzende, für Wasser und den Brennstoff selektiv permeable Membran (14) zugeführt wird,
- in der Meßkammer (16) ein flüssiges oder gasförmiges Meßgemisch hergestellt wird mit einer von der aus dem Brennstoffgemisch in die Meßkammer (16) pro Zeiteinheit permeierten Brennstoffmenge abhängigen Brennstoffkonzentration von jedenfalls weniger als 1 Vol% oder mehr als 5 Vol%,
- die Brennstoffkonzentration im Meßgemisch festgestellt wird und
- der Brennstoffeinlaß (11) in Abhängigkeit von der Brennstoffkonzentration im Meßgemisch gesteuert wird.

15 Somit wird die Regelung dadurch erreicht, daß nicht unmittelbar die Brennstoffkonzentration in dem Brennstoffgemisch sondern in einem Meßgemisch festgestellt wird, in dem die Brennstoffkonzentrationen in einem Bereich liegen, der mit hinreichender Genauigkeit und Schnelligkeit mit bekannten Sensoren meßbar ist. Die Brennstoffkonzentration im Meßgemisch ist unmittelbar abhängig von der Brennstoffkonzentration im Brennstoffgemisch, so daß dessen Regelung durch 20 Messungen des Brennstoffgehalts im Meßgemisch möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß zur Herstellung des Meßgemisches in der Meßkammer eine Trägerflüssigkeit bzw. ein Trägergas zur Verdünnung und/oder Entfernung des permeierten Brennstoffs eingesetzt wird. Der permeierte Brennstoff kann auch an Elektroden in der Meßkammer verbraucht werden, so daß die Entfernung des Brennstoffs durch die Trägerflüssigkeit oder das Trägergas nicht zwingend ist. Durch geeignete Membranen können auch ohne Trägerflüssigkeit oder Trägergas die angegebenen Brennstoffkonzentrationen erreicht werden: So kann die Membran für den Brennstoff um mehr als eine Größenordnung durchlässiger sein als für Wasser, so daß sich in der Meßkammer aus dem permeierten Brennstoff und dem permeierten Wasser ein Meßgemisch mit einer Brennstoffkonzentration von weniger als 1 Vol% bis hinab in dem ppm-Bereich bilden kann. Ist umgekehrt die Durchlässigkeit der Membran für Wasser höher als für den Brennstoff, können sich Meßgemische bilden, in denen die Brennstoffkonzentration oberhalb 5, bevorzugt oberhalb 10 Vol% liegt. Hierfür geeignete Membranen sind bekannt (siehe z.B. H. Strahmann: „Membrans and Mem-

brane Separation processes", B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Ed.); „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Vol. A 16, VCH, Weinheim, 1990, Seiten 187-263).

Das erfindungsgemäße kann auch so ausgeführt werden, daß die Brennstoffkonzentration des
5 Meßgemischs im Falle von Werten oberhalb 10 bzw. 5 Vol% mittels eines Flüssigkeitssensors bestimmt wird.

Das erfindungsgemäße kann auch so ausgeführt werden, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemischs mittels Dichte- oder Viskositätsmessungen bestimmt wird.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemischs mittels optischer Verfahren, z. B. mittels Infrarotabsorption, bestimmt wird. Hierfür geeignete optische Sensoren, insbesondere für die Auswertung der CH-Schwingungen des Brennstoffs, sind ebenfalls bekannt (siehe z.B. A. Brittain et al. (Ed.) „Optically Based Methods for Process Analysis“, S. PIE Proceedings Vol. 1681, Somerset, NJ, USA, 1992).

15 Das erfindungsgemäße kann auch so ausgeführt werden, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemischs im Falle von Werten unterhalb 1,0 bzw. 0,1 Vol% mittels eines Gassensors bestimmt wird. Ein derartiger Gassensor weist ein Halbleiterelement auf, das seine elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration des Brennstoffs ändert. Ein solcher Gas-
20 sensor sowie sein Einsatz in einer durch eine Siliconmembran begrenzten Meßkammer ist im Zusammenhang mit Bioreaktoren ebenfalls bekannt (siehe FMC-Handbuch der Biotechnologie Kempe GmbH, Berlin). Weiter ist hier die Bestimmung durch Erfassung der Leitfähigkeit sowie durch Infrarotabsorption möglich.

25 Bei einem mit Alkohol oder Ether als Brennstoff und Wasser betriebenen Brennstoffzellensystem der eingangs genannten Art wird die obengenannte Aufgabe gelöst durch mindestens eine in Fließrichtung des Brennstoffgemisches hinter dem Brennstoffeinlaß angeordnete Meßsonde, wobei jede Meßsonde

30 aa) eine Meßkammer.
bb) eine die Meßkammer begrenzende, mit dem Brennstoffgemisch in Kontakt stehende und für Wasser und den Brennstoff selektiv permeable Membran zur Erzeugung eines flüssigen oder gasförmigen Meßgemisches in der Meßkammer mit einer von der aus dem Brennstoffgemisch in die Meßkammer pro Zeiteinheit permettierten Brenn-

stoffmenge abhängigen Brennstoffkonzentration von jedenfalls weniger als 1 Vol% oder mehr als 5 Vol% und

cc) einen Sensor zur Bestimmung der Brennstoffkonzentration im Meßgemisch aufweist,

5 sowie durch Mittel zur Steuerung des Brennstoffeinlasses in Abhängigkeit von der Brennstoffkonzentration im Meßgemisch..

Die Erfindung sieht ferner vor, daß als Sensor ein Gas-, Flüssigkeits-, Infrarotabsorptions-, Dichtemessungs-, optischer oder Leitfähigkeitmessungs-Sensor vorgesehen ist.

10 Im Folgenden ist beispielhaft für die erfindungsgemäßen Verfahren sowie die erfindungsgemäßen Brennstoffzellensysteme eine Ausführungsform bzw. eine Ausbildungsform im Zusammenhang mit der Methanolverbrennung beschrieben.

15 Es zeigt schematisch

Fig. 1: den Aufbau eines Methanol als Brennstoff verwendendes Brennstoffzellensystems und

20 Fig. 2: einen vergrößerten Ausschnitt aus der Anordnung gemäß Fig. 1 mit einer an eine Brennstoffgemischzuleitung angekoppelten Meßsonde.

Das Methanol als Brennstoff verwendende Brennstoffzellensystem gemäß Fig. 1 umfaßt eine Brennstoffzelle 1 mit einer Brennstoffkammer 2 und einer Reaktionsstoffkammer 3. Über die Brennstoffgemischzuleitung 4 wird der Brennstoffkammer 2 das aus Methanol und Wasser bestehende Brennstoffgemisch zugeführt, wobei die Methanolkonzentration im Brennstoffgemisch etwa 4 Vol% beträgt. Der Reaktionsstoffkammer 3 wird über eine Reaktionsstoffzuleitung Luft zugeführt. Über die Abgasableitung 6 wird das Abgas, ein Wasser-Luft-Gemisch, aus der Reaktionsstoffkammer 3 abgeführt.

25 30 Über die Restbrennstoffableitung 7 wird das um den verbrauchten Methanolanteil reduzierte Brennstoffgemisch aus der Brennstoffkammer 2 abgeführt und zu einem Zwischenvorrat 8 gebracht. An den Zwischenvorrat 8 ist eine Rückführpumpe 9 angeschlossen, über die das im Methanolgehalt reduzierte Brennstoffgemisch in die Brennstoffgemischzuleitung 4 und somit zur Brennstoffkammer 2 gepumpt wird. Das Brennstoffgemisch wird somit im Kreislauf geführt.

PPR67111N1X0C

Damit das in die Brennstoffkammer 2 gelangende Brennstoffgemisch die erforderliche Methanolkonzentration aufweisen kann, wird aus einem Methanolvorrat 10 über eine Methanolpumpe 11 Methanol in eine Mischkammer 12 gepumpt, wo es sich mit dem im Methanolgehalt reduzierten Brennstoffgemisch aus dem Zwischenvorrat 8 vermischt. Die Mischkammer 12 ist in Fig. 1 symbolisch vergrößert dargestellt, kann jedoch tatsächlich auch lediglich ein Teil der Brennstoffgemischzuleitung 4 sein. Die Methanolpumpe 11 ist in ihrer Pumpleistung steuerbar.

Um einen möglichst konstanten Methanolgehalt des in die Brennstoffkammer 3 eintretenden Brennstoffgemisches gewährleisten zu können, wird die Methanolkonzentration geregelt. Hierfür wird eine von der Methanolkonzentration im Brennstoffgemisch direkt abhängige Größe gemessen. In Fig. 2 ist der in Fig. 1 gestrichelt eingekreiste Bereich vergrößert dargestellt. Fig. 2 zeigt eine Meßsonde 13, die auf der Brennstoffgemischzuleitung 4 aufgesetzt ist. Die Meßsonde 13 weist eine Membran 14 auf, die mit dem vorströmenden Brennstoffgemisch in unmittelbarem Kontakt steht. Die Membran 14 ist für Wasser und Methanol derartig selektiv durchlässig, daß sich in einer durch die Wände 15 der Meßsonde 13 sowie der Membran 14 begrenzten Meßkammer 16 ein aus Wasser und Methanol bestehendes Meßgemisch mit einem Methanolgehalt im ppm-Bereich bildet. In der Meßkammer 16 befindet sich ein Methanolsensor 17, der in diesem Konzentrationsbereich hochwirksam ist. Die vom Methanolsensor 17 in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration im Meßgemisch erzeugte Meßgröße wird über die Meßleitung 18 an einen Regler 19 (Fig. 1) weitergegeben, der die Methanolpumpe 11 somit in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration im Meßgemisch steuert. Da die Methanolkonzentration im Meßgemisch direkt von der Methanolkonzentration im Brennstoffgemisch in der Brennstoffzuleitung 4 am Ort der Meßsonde 13 abhängt, kann mit dieser Regelung die Methanolkonzentration im Brennstoffgemisch weitgehend konstant gehalten werden.

Bezugszeichenliste

- 1 Brennstoffzelle
- 2 Brennstoffkammer
- 5 3 Reaktionsstoffkammer
- 4 Brennstoffgemischzuleitung
- 5 Reaktionsstoffzuleitung
- 6 Abgasableitung
- 7 Restbrennstoffableitung
- 10 8 Zwischenvorrat
- 9 Rückführpumpe
- 10 Methanolvorrat
- 11 Methanolpumpe
- 12 Mischkammer
- 13 15 Meßsonde
- 14 Membran
- 15 Wand
- 16 Meßkammer
- 17 Methanolsensor
- 20 18 Meßleitung
- 19 Regler

25

Patentanwälte König & Kollegen
Habsburgerallee 23-25, 52064 Aachen

5 Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich

Patent anmeldung

10 **Verfahren zur Regelung der Brennstoffkonzentration in einem Alkohol oder Ether als
Brennstoff und Wasser enthaltenden Brennstoffgemisch einer Brennstoffzelle
und Brennstoffzellensystem**

15 Ansprüche

1. **Verfahren zur Regelung der Brennstoffkonzentration in einem einen Alkohol oder Ether als Brennstoff und Wasser enthaltenden Brennstoffgemisch einer Brennstoffzelle (1), bei dem**
 - 20 a) **der Brennstoff über einen steuerbaren Brennstoffeinlaß (11) einem Mischraum (12) zugeführt wird, von wo aus das Brennstoffgemisch über eine Brennstoffgemischzuleitung (4) zur Brennstoffzelle (1) fließt,**
 - b) **das Brennstoffgemisch in Flußrichtung hinter dem Brennstoffeinlaß (11) einer eine Meßkammer (16) begrenzende, für Wasser und den Brennstoff selektiv permeable Membran (14) zugeführt wird,**
 - 25 c) **in der Meßkammer (16) ein flüssiges oder gasförmiges Meßgemisch hergestellt wird mit einer von der aus dem Brennstoffgemisch in die Meßkammer (16) pro Zeiteinheit permetierten Brennstoffmenge abhängigen Brennstoffkonzentration von jedenfalls weniger als 1 Vol% oder mehr als 5 Vol%,**
 - d) **die Brennstoffkonzentration im Meßgemisch festgestellt wird und**
 - 30 e) **der Brennstoffeinlaß (11) in Abhängigkeit von der Brennstoffkonzentration im Meßgemisch gesteuert wird.**

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Meßkammer (16) ein flüssiges oder gasförmiges Meßgemisch hergestellt wird mit einer von der aus dem Brennstoffgemisch in die Meßkammer (16) pro Zeiteinheit permettierten Brennstoffmenge abhängigen 5 Brennstoffkonzentration von weniger als 0,1 Vol.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Meßkammer (16) ein flüssiges oder gasförmiges Meßgemisch hergestellt wird mit einer von der aus dem Brennstoffgemisch in die Meßkammer (16) pro Zeiteinheit permettierten Brennstoffmenge abhängigen 10 Brennstoffkonzentration von mehr als 10 Vol%.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Meßgemisches in der Meßkammer (16) eine Trägerflüssigkeit bzw. ein Trägergas zur Verdünnung und/oder Entfernung des permettierten Brennstoffs eingesetzt wird. 15

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemisches im Falle von Werten oberhalb 10 bzw. 5 Vol% mittels eines Flüssigkeitssensors bestimmt wird.

20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemisches mittels Dichte- oder Viskositätsmessungen bestimmt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemisches mittels optischer Verfahren bestimmt wird. 25

8. Verfahren Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemisches mittels Infrarotabsorption bestimmt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die 30 Brennstoffkonzentration des Meßgemisches im Falle von Werten unterhalb 1,0 bzw. 0,1 Vol% mittels eines Gassensors bestimmt wird.

10. 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemisches mittels optischer Verfahren oder durch Erfassung der Leitfähigkeit bestimmt wird.

5 11. 11. Verfahren Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffkonzentration des Meßgemisches mittels Infrarotabsorption bestimmt wird.

10 12. 12. Brennstoffzellensystem umfassend

10 a) mindestens eine mit einem einen Alkohol oder Ether als Brennstoff und Wasser enthaltenden Brennstoffgemisch zu betreibende Brennstoffzelle (1).

15 b) mindestens einen mit jeweils einem steuerbaren Brennstoffeinlaß (14) verbundenen Mischraum (12) und

c) mindestens einer, den mindestens einen Mischraum (12) jeweils mit der mindestens einen Brennstoffzelle (1) verbindenden Brennstoffgemischzuleitung (4).

15 gekennzeichnet durch

d) mindestens eine in Fließrichtung des Brennstoffgemisches hinter dem Brennstoffeinlaß (11) angeordnete Meßsonde (13), wobei jede Meßsonde (13)

20 aa) eine Meßkammer (16),

bb) eine die Meßkammer (16) begrenzende, mit dem Brennstoffgemisch in Kontakt stehende und für Wasser und/oder den Brennstoff selektiv permeable Membran (14) zur Erzeugung eines flüssigen oder gasförmigen Meßgemisches in der Meßkammer (16) mit einer von der aus dem Brennstoffgemisch in die Meßkammer (16) pro Zeiteinheit permettierten Brennstoffmenge abhängigen Brennstoffkonzentration von jedenfalls weniger als 1 bzw. 0,1 Vol% oder mehr als 5 bzw. 10 Vol% und

25 cc) einen Sensor (17) zur Bestimmung der Brennstoffkonzentration im Meßgemisch aufweist, sowie durch

e) Mittel (19) zur Steuerung des Brennstoffeinlasses (11) in Abhängigkeit von der Brennstoffkonzentration im Meßgemisch.

30 13. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Sensor (17) ein Gas-, Flüssigkeits-, Infrarotabsorptions-, Dichtemessungs-, optischer oder Leitfähigkeitsmessungs-Sensor vorgesehen ist.

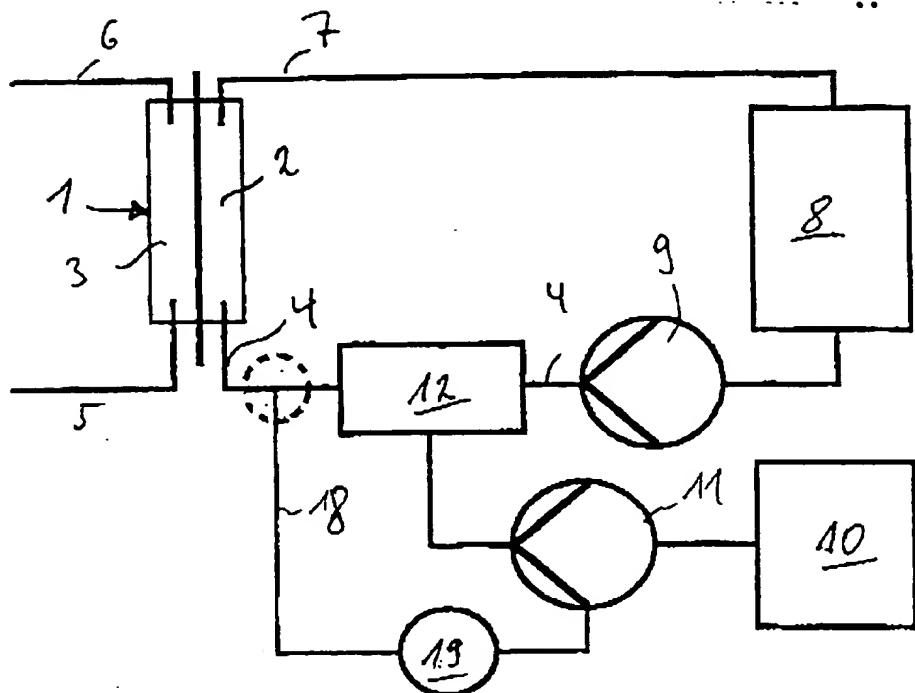


Fig. 1

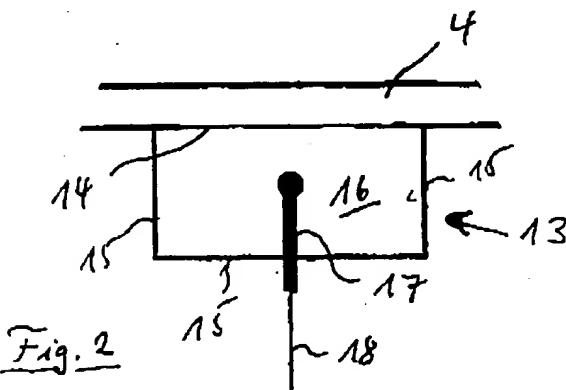


Fig. 2